
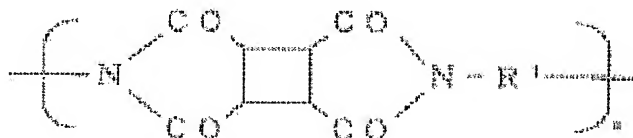


**LIQUID CRYSTAL ORIENTING SUBSTRATE****Publication number:** JP7036047 (A)**Publication date:** 1995-02-07**Inventor(s):** SATOU TERUMI; TSURUOKA YOSHIHIRO; ABE TOYOHIKO;  
TAI HIROYOSHI**Applicant(s):** NISSAN CHEMICAL IND LTD**Classification:****- international:** **C08G73/10; G02F1/1337; C08G73/00; G02F1/13;** (IPC1-  
7): G02F1/1337; C08G73/10**- European:** G02F1/1337T4**Application number:** JP19930176813 19930716**Priority number(s):** JP19930176813 19930716**Also published as:** JP3309930 (B2)**Abstract of JP 7036047 (A)**

**PURPOSE:** To conveniently reveal a good orientational property and a partially different liq. crystal tilt angle in the same liq. crystal cell by partially irradiating a polyimide resin with UV.

**CONSTITUTION:** The surface of a polyimide resin film formed on a substrate provided with a transparent electrode and having a repeating unit shown by the formula is partially irradiated with UV and rubbed. In the formula, R<1> is a bivalent org. group constituting a diamine, and (n) is an integer of 4 to 1000. A cyclobutanyl tetracarboxylic dianhydride has to be used as the tetracarboxylic acid component to be used in the polymer resin. Consequently, plural film forming stages or plural rubbing stages are not needed as in the conventional process, and the good orientational property and partially different liq. crystal tilt orientation are conveniently revealed in the same liq. crystal cell.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-36047

(43) 公開日 平成7年(1995)2月7日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F 1/1337	5 2 5	9225-2K		
C 0 8 G 73/10	N T G			

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平5-176813

(22) 出願日 平成5年(1993)7月16日

(71) 出願人 000003986

日産化学工業株式会社

東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1

(72) 発明者 佐藤 暉美

千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学  
工業株式会社中央研究所内

(72) 発明者 鶴岡 義博

千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学  
工業株式会社中央研究所内

(72) 発明者 阿部 豊彦

千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学  
工業株式会社中央研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶配向処理基板

(57) 【要約】

【構成】テトラカルボン酸二無水物とジアミンとから成るポリイミド樹脂において、シクロブタンテトラカルボン酸をテトラカルボン酸成分として含むポリイミド樹脂を使用した液晶配向処理基板。

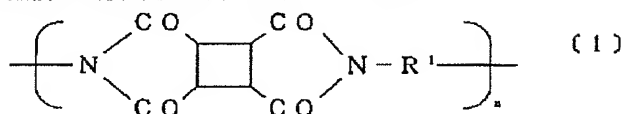
【効果】液晶配向処理基板用途において、ポリイミド樹脂構成成分の一部にシクロブタンテトラカルボン酸二無水物を使用した本願発明は、部分的に紫外線を照射してラビングすることによって基板上で部分的に傾斜配向角が異なり且つ、ラビング方向への良好な配向性能を示す配向膜が得られる。これによって、同様の効果を得るために要した従来の工程を大幅に簡略化することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明電極付き基板上に形成された、一般

式[1]

【化1】



(式中、R<sup>1</sup>はジアミンを構成する2価の有機基を表し、nは4～1000の整数を表す。)で表される繰り返し単位を含有するポリイミド樹脂膜表面に、部分的に紫外線を照射する処理及びラビング処理を施すことを必須処理とし、同一液晶セル内に部分的に異なった液晶傾斜配向角を発現させることを特徴とする液晶配向処理基板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、液晶配向処理基板に関するものであり、さらに詳しくは特定のポリイミド樹脂膜に紫外線照射等の特定の処理を施すことにより、同一液晶表示素子内に部分的に異なった傾斜配向角を発現させる液晶配向処理基板に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、液晶表示素子に使用される配向処理基板は、基板上に配向膜としてポリイミド樹脂膜を形成し、基板表面全体を一定方向にラビング処理して使用することが一般的である。即ち、これにより作成された液晶表示素子においては、液晶分子の配向方向及び傾斜配向角は表示素子内のいずれの場所でも同一であり、素子全体にわたって一定の液晶配向が成されているのが一般的である。

【0003】しかしながら、近年、表示素子の視角特性等の表示性能を更に向上させる目的で、同一素子内に異なった配向方向或いは傾斜配向角を発現させることが有

効であるとの提案が成されており、例えばK.H. Yang 1 DRC 91 Digest, p68 1991、K.Takatori他 Japan display p591, 1992、Y.Koike他 SID 92 Digest p798, 1992などに於て詳しく述べられている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】従来の方法においては、表示素子の各画素内で異なった配向方向或いは異なった傾斜配向角を実現させる必要があり、このために傾斜配向角の異なる複数のポリイミド樹脂を使用し、複数回のフォトリソグラフィー処理及びラビング処理を施すことにより、同一画素内に異なったポリイミド表面のパターンを形成させる必要が有る。

【0005】この為、複数の膜形成工程或いは複数のラビング処理工程など、製造工程が極めて複雑であり、またポリイミド樹脂膜のラビングされた表面がレジスト或いはその現像、剥離液などのフォトリソグラフィー工程での溶剤処理に浸される場合があるなど製造上の問題があり、本願発明はこれらの問題点を解決しようとするものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題点を解決すべく鋭意努力検討した結果本発明を完成させるに至った。即ち、透明電極付き基板上に形成された、一般式[1]

## 【0007】

【化2】

【0008】(式中、R<sup>1</sup>はジアミンを構成する2価の有機基を表し、nは4～1000の整数を表す。)で表される繰り返し単位を含有するポリイミド樹脂膜表面に、部分的に紫外線を照射する処理及びラビング処理を施すことを必須処理とし、同一液晶セル内に部分的に異なった液晶傾斜配向角を発現させることを特徴とする液晶配向処理基板に関するものである。

【0009】即ち、本発明者らは、一般式[1]で示されるポリイミド樹脂に部分的に紫外線を照射することにより、紫外線を照射した部分及び未照射部分で液晶分子のラビング方向への良好な配向と共に液晶傾斜配向角が大きく異なってくることを見出し本発明を完成するに至った。

【0010】本発明の液晶配向処理基板は、透明電極の

付いたガラス或はプラスチックフィルム等の透明電極上に、一般式[1]で表されるポリイミド樹脂膜を形成し、次いで所定のパターンを持つマスクを介して膜面に紫外線を部分的に照射したのちラビング処理することにより液晶配向処理基板として使用するものである。本発明の液晶配向処理基板に使用されるポリイミド樹脂としては、一般式[1]に示される繰り返し単位を含有することが必須である。

【0011】この様なポリイミド樹脂を用いることにより、紫外線照射の有無により液晶分子を異なった傾斜配向角で配向させることが可能となる。

【0012】本発明の液晶配向処理基板に使用される一般式[1]で表されるポリイミド樹脂に於て、使用されるテトラカルボン酸成分としてシクロブタンテトラカル

ボン酸2無水物を使用することが必須である。得られるポリイミド樹脂が紫外線を照射し本発明の効果を発現しうる範囲であれば他のテトラカルボン酸2無水物を使用することもできる。

【0013】シクロブタンテトラカルボン酸2無水物以外の酸無水物及びその誘導体の具体例としては、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビフェニルテトラカルボン酸及びナフタレンテトラカルボン酸等の芳香族テトラカルボン酸及びこれらの二無水物並びにこれらのジカルボン酸ジ酸ハロゲン化物、シクロペンタンテトラカルボン酸及びシクロヘキサントテトラカルボン酸等の脂環式テトラカルボン酸及びこれらの二無水物並びにこれらのジカルボン酸ジ酸ハロゲン化物、ブタンテトラカルボン酸等の脂肪族テトラカルボン酸及びこれらの二無水物並びにこれらのジカルボン酸ジ酸ハロゲン化物等が挙げられる。

【0014】また、これらのテトラカルボン酸及びその誘導体は1種であっても2種以上混合して使用しても良い。

【0015】また一般式〔1〕におけるR<sup>1</sup>で示されるジアミンの具体例としては、

p-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテル、2, 2'-ジアミノジフェニルプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノベンゾフェノン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ジ(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン等の芳香族ジアミン

ジアミノジシクロヘキシルメタン、ジアミノジシクロヘキシルエーテル、ジアミノシクロヘキサン等の脂環式ジアミン

1, 2-ジアミノエタン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン

1, 6-ジアミノヘキサン等の脂肪族ジアミン等が挙げられる。

【0016】更には、一般式〔2〕

【0017】

【化3】

【0018】(mは1~10の整数)などのジアミノシロキサンが挙げられる。

【0019】また、液晶傾斜配向角を高める目的で、4, 4'-ジアミノ-3-オードデシルジフェニルエーテル、1-オードデカノキシ-2, 4-ジアミノベンゼン等に代表される長鎖アルキル基を有するジアミンを使用することが出来る。また、これらジアミンの1種または2種以上を混合して使用することもでき、更には特開昭62-297819号、特願昭63-092601号、特願昭63-092602号等に開示されている長鎖アルキル基を含有するポリイミド樹脂を使用することも出来る。

【0020】本発明のポリイミド樹脂の製造方法は特に限定されるものではないが、一般的には1種もしくは2種以上のテトラカルボン酸及びその誘導体とジアミンをモル比0.50~2.0好ましくは0.8~1.2の範囲で有機溶剤中で反応重合させて還元粘度が0.05~3.0dl/g(温度30℃のN-メチル-2-ピロリドン中、濃度0.5g/dl)のポリイミド樹脂前駆体を得、次いで脱水閉環させてポリイミド樹脂とする方法を採用することができる。

【0021】通常のコポリ縮合反応同様、テトラカルボン酸及びその誘導体とジアミンのモル比が1に近い程、生成する重合体の重合度は大きくなる。重合度が小さすぎ

ると配向膜として使用する際にポリイミド樹脂膜の強度が不十分で、液晶の配向が不安定となる。また、重合度が大きすぎるとポリイミド樹脂膜形成時の作業性が悪くなる場合がある。従って、本反応における生成物の重合度nは4~1000とするのが好ましい。

【0022】この場合、テトラカルボン酸及びその誘導体とジアミンの反応重合温度は-20~150℃の任意の温度を採用することが出来るが、特に-5~100℃の範囲が好ましい。

【0023】更に、ポリイミド樹脂前駆体の重合法としては通常は溶液法が好適である。溶液重合法に使用される溶剤の具体例としては、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチルカプロラクタム、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ピリジン、ジメチルスルホン、ヘキサメチルホスホルアミド、及びブチラクトン等を挙げることが出来る。これらは単独でも、また混合して使用しても良い。更に、ポリイミド樹脂前駆体を溶解しない溶剤であっても、その溶剤を均一溶液が得られる範囲内で上記溶剤に加えて使用しても良い。

【0024】更に、ポリイミド樹脂前駆体をポリイミド樹脂に転化するには、加熱により脱水閉環する方法が採用される。この加熱脱水閉環温度は、150~450℃、好ましくは170~350℃の任意の温度を選択す

ることができる。この脱水閉環に要する時間は、反応温度にもよるが30秒～10時間、好ましくは5分～5時間が適当である。

#### 【0025】

【実施例】以下に実施例を挙げ、本発明を更に詳しく説明するが本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0026】実施例1

2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン41.052g、をN-メチル-2-ピロリドン343.76g中に溶解させ、これにシクロブタンテトラカルボン酸二無水物19.415gを加えて、室温3時間攪拌して反応させ、ポリイミド樹脂前駆体を調製した。

【0027】この溶液をNMPにより総固形分4重量%に希釈後、透明電極付きガラス基板に3500rpmでスピコートし、次いで250℃で60分間熱処理して厚さ1000オングストロームのポリイミド樹脂膜を形成した。次に形成されたポリイミド樹脂膜面の一部をマスクし、紫外線照射装置(Dymax Light-welder PC-2)を用いて基板全体に120秒間紫外線を照射した。照射した紫外線量としては250nmの波長で測定した場合100mJ/cm<sup>2</sup>であった。次いで膜表面を一定方向にラビングし、50μmのスペーサーを挟んでラビング方向を反平行にして組立て、次いで液晶(メルク社製:ZLI-2293)を注入して基板に対して平行配向したセルを作成した。このセルをクロスニコル中で回転したところ照射部、未照射部共に明瞭な明暗が見られ、ラビング方向に良好に配向していることを確認した。

【0028】また紫外線を照射した部分と未照射部分の液晶傾斜配向角を結晶回転法で測定したところ、未照射部分では3.5°、照射部分では1.0°であり、照射部と未照射部で明かな傾斜配向角の違いを生じていた。

#### 【0029】実施例2

2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]

ル]プロパン32.841g、1-ドデカノキシ-2, 4-ジアミノベンゼン5.849gをN-メチル-2-ピロリドン329.27g中に溶解させ、これにシクロブタンテトラカルボン酸二無水物19.416gを加えて、室温3時間攪拌して反応させ、ポリイミド樹脂前駆体を調製した。

【0030】以下実施例1と同様にして液晶セルを作成した。このセルをクロスニコル中で回転したところ照射部、未照射部共に明瞭な明暗が見られ、ラビング方向に良好に配向していることを確認した。また紫外線を照射した部分と未照射部分の液晶傾斜配向角を結晶回転法で測定したところ、未照射部分では6.0°、照射部分では3.4°であり、照射部と未照射部で明かな傾斜配向角の違いを生じていた。

#### 【0031】比較例1

2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン41.052g、をN-メチル-2-ピロリドン343.76g中に溶解させ、これにピロメリット酸二無水物21.594gを加えて、室温3時間攪拌して反応させ、ポリイミド樹脂前駆体を調製した。

【0032】以下実施例1と同様にして液晶セルを作成した。このセルをクロスニコル中で回転したところ照射部、未照射部共に明瞭な明暗が見られ、ラビング方向に配向していることを確認した。また紫外線を照射した部分と未照射部分の液晶傾斜配向角を結晶回転法で測定したところ、未照射部分では2.0°、照射部分では2.1°であり、照射部と未照射部で傾斜配向角の有意な違いは見られなかった。

#### 【0033】

【発明の効果】本発明による液晶配向処理基板により、従来のように複数の膜形成工程或は複数のラビング処理工程を必要とせず、同一液晶セル内に良好な配向性と共に部分的に異なった液晶傾斜配向角を簡便に発現させることができる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 袋 裕善

千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学  
工業株式会社中央研究所内